

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-506445

(43)公表日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 07 F 9/50		C 07 F 9/50
B 01 J 31/24		B 01 J 31/24
C 07 C 45/50		C 07 C 45/50
47/02		47/02
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00 3 0 0
		審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21)出願番号 特願平8-536520
(86) (22)出願日 平成8年(1996)5月17日
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)11月28日
(86)国際出願番号 PCT/US96/07168
(87)国際公開番号 WO96/38456
(87)国際公開日 平成8年(1996)12月5日
(31)優先権主張番号 08/453, 283
(32)優先日 1995年5月30日
(33)優先権主張国 米国(US)
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, C
N, JP, KR, MX, PT, RO, VN

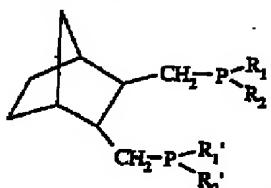
(71)出願人 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション
アメリカ合衆国ニュージャージー州08876,
サマーヴィル, ルート 202-206 ノース
(番地なし)
(72)発明者 アンルー, ジェリー・ディー
アメリカ合衆国テキサス州78412, コーパ
ス・クリスティ, ブラッドショー 622
(72)発明者 セグムラー, ブリジット・イー
アメリカ合衆国テキサス州78411, コーパ
ス・クリスティ, ドリフトウッド・ブレイ
ス 1034
(74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオロ置換二座ホスフィン配位子の合成及び前記配位子を用いたヒドロホルミル化

(57)【要約】

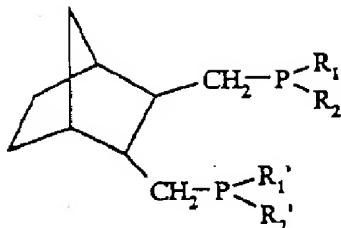
ロジウム錯体触媒の存在下におけるアルケンからアルデ
ヒドへのヒドロホルミル化は、式：



(式中、R₁、R₂、R₁' 及びR₂' は脂環式、脂肪族及
び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくと
も1個は好ましくは少なくとも1個の電気陰性部分で置
換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトラン
ス2、3位に存在する) の新規二座配位子を附加するこ
とにより改善される。本発明は更に、前記二座配位子の
新規製造方法と、新規中間体ホスフィンオキシド及び亞
ホスフィン酸化合物も提供する。

【特許請求の範囲】

1. 式：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも 1 個は置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス 2、3 位に存在する) の二座配位子。

2. 少なくとも 1 個の有機基が少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている請求項 1 に記載の配位子。

3. R_1 及び R_2 の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、 R_1' 及び R_2' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項 1 に記載の配位子。

4. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項 3 に記載の配位子。

5. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される 1 員である請求項 1 に記載の配位子。

6. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の少なくとも 1 個がフェニルである請求項 5 に記載の配位子。

7. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニルである請求項 6 に記載の配位子。

8. 前記フェニル基の各々が少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている請求項 6 に記載の配位子。

9. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシか

ら構成される群から選択される基である請求項 2 に記載の配位子。

10. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシ

から構成される群から選択される基である請求項8に記載の配位子。

11. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項10に記載の配位子。

12. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項11に記載の配位子。、

13. トランスー2, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。

14. トランスー2, 3-ビス [ビス (3-フルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。

15. トランスー2, 3-ビス [ビス (2, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。

16. トランスー2, 3-ビス [ビス (4-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。

17. ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィンオキシドを含む化合物。

18. ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) 亜ホスフィン酸を含む化合物。

19. 結晶形である請求項18に記載の化合物。

20. -20°C未満の反応温度で不活性溶媒中で式 R_1R_2PM のアルカリ金属リン化物をそれ自体又は式 $R'_1R'_2PM$ の第2のアルカリ金属リん化物（式中、Mはアルカリ金属であり、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている）と反応させることにより形成される化合物。

21. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項20に記載の化合物。

22. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々がフェニルである請求項21に記載の化合物。

23. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項22に記載の化合物。

24. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシ

から構成される群から選択される基である請求項23に記載の化合物。

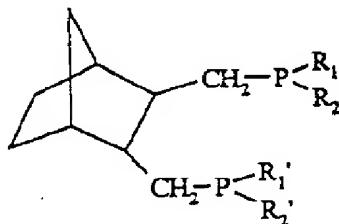
25. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項24に記載の化合物。

26. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項25に記載の化合物。

27. 1, 2-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] - 5-フルオロベンゼンを含む請求項20に記載の化合物。

28. 1, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] - 5-フルオロベンゼンを含む請求項20に記載の化合物。

29. 炭素原子数2~25のエチレン性不飽和化合物を液相反応ゾーンで水素及び一酸化炭素でヒドロホルミル化して前記エチレン性不飽和化合物のアルデヒド誘導体を製造する方法であって、式：



(式中、R₁、R₂、R₁' 及びR₂' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は少なくとも1個の電気陰性部分で置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス2, 3位に存在する)の二座配位子と配位結合したロジウムの存在下で前記化合物をヒドロホルミル化することを特徴とする前記方法。

30. R₁及びR₂の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、R₁' 及びR₂' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項29に記載の

方法。

31. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項30に記載の方法。

32. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキ

ル基から構成される群から選択される 1 品である請求項 29 に記載の方法。

33. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の少なくとも 1 個がフェニルである請求項 32 に記載の方法。

34. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々がフェニルである請求項 33 に記載の方法。

35. 前記フェニル基の各々が少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている請求項 33 に記載の方法。

36. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項 29 に記載の方法。

37. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項 36 に記載の方法。

38. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項 37 に記載の方法。

39. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項 38 に記載の方法。

40. 前記炭化水素がエチレンである請求項 29 に記載の方法。

41. 前記炭化水素がプロピレンである請求項 29 に記載の方法。

42. 前記炭化水素が 1-ヘキセンである請求項 29 に記載の方法。

43. 前記炭化水素が 1-オクテンである請求項 29 に記載の方法。

44. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々が同一の電気陰性部分で置換されており、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々が同一である請求項 29 に記載の方法。

45. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 29 に記載の方法。

46. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (3-フルオロフェニル) ホ

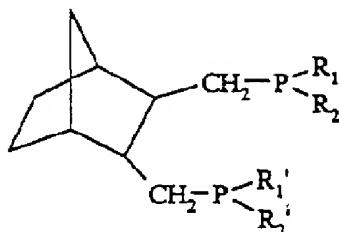
スフィノメチル] ノルボルナンである請求項 29 に記載の方法。

47. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (2, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 29 に記載の方法。

48. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (4-トリフルオロメチルフ

エニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 29 に記載の方法。

49. 式 :



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも 1 個は置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス 2, 3 位に存在する) のビスホスフィノメチルノルボルナン配位子の形成方法であつて、更に不活性溶媒を含む反応混合物中で -20°C 未満の反応温度で配位子を形成するために十分な時間、式 R_1R_2PM のアルカリ金属リン化物及び式 $R_1'R_2'PM$ のアルカリ金属リン化物 (式中、M はアルカリ金属を表す) をトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジスルホン酸エステルと反応させることを特徴とする前記方法。

50. 前記ジスルホン酸エステルがトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジメシレート又はジトシレートを含む請求項 49 に記載の方法。

51. 前記ジスルホン酸エステルがトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジメシレートである請求項 50 に記載の方法。

52. 前記反応混合物を前記反応温度に 4 ~ 15 時間維持する請求項 49 に記載の方法。

53. 前記反応温度が -70°C 以下である請求項 49 に記載の方法。

54. 前記アルカリ金属がカリウムである請求項 49 に記載の方法。

55. 前記アルカリ金属リン化物が不活性溶媒中で式 R_1R_2PH 及び $R_1'R_2'PH$ の二置換ホスフィンを KH と反応させることにより $in-situ$ 形成される請求項 54 に記載の方法。

56. 前記トランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジスルホン酸エステルが、前記アルカリ金属リン化物の相互作用により実質的量の反応生成物が形成

されないようにするために十分な時点で前記アルカリ金属リン化物を含む前記反応混合物に添加される請求項49に記載の方法。

57. R_1 及び R_2 の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、 R_1' 及び R_2' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項49に記載の方法。

58. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項57に記載の方法。

59. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項49に記載の方法。

60. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニルである請求項49に記載の方法。

61. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項60に記載の方法。

62. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項61に記載の方法。

63. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項62に記載の方法。

64. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項63に記載の方法。

65. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が同一の電気陰性部分で置換されており、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が同一である請求項49に記載の方法。

66. R_1 が3,5-ジフルオロフェニルである請求項65に記載の方法。

67. R_1 が3-フルオロフェニルである請求項65に記載の方法。

68. R_1 が2,5-ジフルオロフェニルである請求項65に記載の方法。

69. R_1 が4-トリフルオロメチルフェニルである請求項65に記載の方法。

70. 炭素原子数2~25のエチレン性不飽和化合物を液相反応ゾーンで水素及び一酸化炭素でヒドロホルミル化して前記エチレン性不飽和化合物のアルデヒド誘導体を製造する方法であって、-20°C未満の反応温度で不活性溶媒中で式R

R_2PM のアルカリ金属リン化物をそれ自体又は式 $R_1' R_2' PM$ の第 2 のアルカリ金属リン化物（式中、M はアルカリ金属であり、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも 1 個は少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている）と反応させることにより形成されるホスフィノ化合物と配位結合したロジウムの存在下で前記化合物をヒドロホルミル化することを特徴とする前記方法。

7 1. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される 1 品である請求項 7 0 に記載の方法。

7 2. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニルである請求項 7 1 に記載の方法。

7 3. 前記フェニル基の各々が少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている請求項 7 2 に記載の方法。

7 4. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項 7 3 に記載の方法。

7 5. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項 7 4 に記載の方法。

7 6. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項 7 5 に記載の方法。

7 7. 前記ホスフィノ化合物が 1, 2-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンを含む請求項 7 0 に記載の方法。

7 8. 前記ホスフィノ化合物が 1, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンを含む請求項 7 0 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

フルオロ置換二座ホスフィン配位子の合成及び前記配位子を用いたヒドロホルミル化発明の技術分野

本発明は新規ホスフィン配位子、特にオレフィンからアルテヒドへのヒドロホルミル化に有用な新規二座ホスフィン配位子に関する。本発明の新規ホスフィン配位子はヒドロホルミル化反応速度を改善することが判明した。

オレフィンのヒドロホルミル化によりオレフィンのホルミル置換誘導体を生成することは、特に例えはn-ブタノール等のアルカノールや対応するアルカン酸の製造における一次中間体であるアルデヒドの経済的に魅力的な製造方法として当該技術分野で今日周知である。当該技術分野で確立されている方法によるアルドール縮合、脱水及び水素化を含む一連の工程によりn-ブチルアルデヒドから形成される2-エチルヘキサノール等の終産物も重要である。

触媒の主成分としてコバルトカルボニルを使用するヒドロホルミル化方法が多年来知られ、また使用されているが、最近では触媒が有機配位子と錯形成したロジウムヒドリドカルボニルを含む系が開発されており、比較的温和な反応条件下で使用できるという点や、旧来の方法を使用した場合に従来一般に得られていたよりもアルデヒドの直鎖異性体が分枝鎖異性体に対して高い割合を占めるような生成物が得られるようにロジウム触媒系を制御できるという点を含めたいいくつかの理由により、現在では旧来の技術よりも好ましいとされている。これに関連して、(アルデヒドの触媒酸化による)対応するアルカノール酸の製造や、(アルドール縮合等による)高分子量アルコール誘導体の製造原料としての使用を含めた大部分の工業用途では、分枝鎖異性体よりも直鎖アルデヒドのほうが著しく好ましいことが理解されよう。例えばブチルアルデヒドの場合には、n-ブチルアルデヒドは販路が整い、しかも拡大しつつあるが、イソブチルアルデヒドは用途が少なく、望ましくない副生物とみなされている。同様に、ヘプタナール等の長

鎖アルデヒドの場合には、直鎖異性体を使用して高品質エステル型合成潤滑剤を製造することができるが、対応する分枝鎖異性体の性質はこのような目的には殆

ど向いていない。

ロジウム含有触媒系を使用すると、コバルト系に比較してアルデヒド生成物中の直鎖：分枝鎖比（I : b 比）を改善できるが、分枝鎖異性体の形成は依然として有意な経済的欠点となっている。所定のプロセス条件を使用して I : b 比を変えることもできる。例えば、一酸化炭素分圧、一酸化炭素：水素比等のパラメーターを制御することにより、生成物分布を多少好ましい方向に変えることが可能である。生成物中の I : b 比が配位子：ロジウム比の増加と共に増加することも発見された。例えば、具体例としてトリフェニルホスフィン等のホスフィン型配位子は、リン対ロジウムの比が少なくとも約 10 : 1 から 1000 : 1 に至る範囲の割合でロジウム触媒ヒドロホルミル化系で一般に使用されている。約 2 : 1 未満の比では不十分であることが分かっている。トリフェニルホスフィン等の従来認められている配位子を使用する系ではリン対ロジウム比が増加するにつれて生成物アルデヒド中の I : b 比は徐々に改善され、平衡型反応であることを示している。従って、実質的に過剰の配位子を使用するのが通例である。しかし、トリフェニルホスフィン配位子濃度が増加するにつれ、ヒドロホルミル化速度は低下し、蒸発により配位子の損失が増加することが判明した。後者の問題はヒドロホルミル化するアルケンの寸法が増加するにつれて悪化する。

高い反応速度を提供してロジウムの必要を減らすと同時に、直鎖アルデヒドに選択性があり、ロジウムの活性を維持するように安定な触媒系を調製することが長年にわたって所望されている。ロジウムと結合するに二座配位子を使用したこのようなロジウム触媒系の調製はある程度までは実質的に進歩している。このような配位子を理論比で有効に使用すると、配位子濃度を高くする必要がなくなり、蒸発、沈殿等による配位子損失が減少した。従って、有機部分 L を少なくとも 2 個のホスフィノ基、通常はホスフィノメチル基で置換した種々の二座配位子が検討されている。これまでに検討されている二座配位子としては、有機部分 L がシクロアルキレン即ちフェロセン、シクロブタン、シクロプロパン及びノルボ

ルナンであるものや、L 部分が通常は 2 個のホスフィノ基、一般にはジフェニルホスフィノメチル基で置換されたフェニルナフタレン、ビフェニレン及びビナフ

タレンが挙げられる。このような二座配位子を記載している米国特許としては、
U n r u h らの米国特許第 4, 139, 565 号がシクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン、フェナントレン及びデカリン等の有機部分を含む二座配位子を開示しており、U n r u h の米国特許第 4, 152, 344 号がジホスフィノフェロセンを記載しており、P h i l l i p s らの米国特許第 4, 755, 624 号がジホスフィノビナフタレン配位子を記載している。更に、C a s e y ら、"Diphosphines with Natural Bite Angles near 120° Increase Selectivity of Rhodium-Catalyzed Hydroformylation,"

Society 199

2, 114, 5535-5543 に開示されているように、有機部分しがビフェニル、シクロプロパン、ノルボルナン等であるものを含む他のジホスフィノ配位子が提案されている。

これらの二座ホスフィノ配位子のうち、例えば 1, 1' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセンやトランス-1, 2 ビス (ジフェニルホスフィノメチル) シクロブタン (t-DPCB) 等は実際に理論的配位子濃度で n-アルデヒドに高い選択性を提供することが判明した。そこで、リン原子に結合したフェニル基に電子求引基を配置することによりこれらの有用な配位子を修飾し、直鎖対分枝鎖 (1 : b) アルデヒド比を増加する試みがなされた。二座配位子への電気陰性基の付加を示す特許の例は、U n r u h の米国特許第 4, 221, 7444 号及び 4, 152, 344 号である。電子求引基が 1 : b アルデヒド比を増加することが判明した。有用な二座配位子の特定例はリンに結合したフェニル基上に p-CF₃ を含むフェロセンであった。22 : 1 の直鎖対分枝鎖アルデヒド比と、トリフォニルフェニルホスフィン系の 10 倍の反応速度が達成された。しかし、触媒も許容不能な速度で失活した。他方、シクロブタン配位子は失活しないと思われたが、

合成アプローチをフェロセン配位子系と別のものにしなければならなかつたので、実地にシクロブタン系でフェニル基に電気陰性基をどのように配置するかは容

易に分からぬといふことも判明した。英國特許第1, 452, 196号は環状構造に結合した2つのホスフィノメチル部分をもつ配位子の合成について有用な考査を示しているが、この特許は電気陰性置換部分をジホスフィノメチル配位子に組み込むことの如きの合成を開示していない。

従つて、二座配位子、特にジホスフィノ配位子は、最近まで典型的で完全に満足できるとみなされていた比較的単純な配位子、一般に単座配位子よりも高度であると認められるようになった。

しかし、(a) 反応変換速度や生成物中の $1 : b$ 比を低下させずに反応圧力及び温度を下げる方法があるならば、運転費は著しく低減するという認識や、(b) ロジウムと配位子はいずれも高価であるので、触媒効力と触媒寿命を改善できるならば、運転費と資本費の両者が低減するという認識を含めたいくつかの理由で、産業界はこれらのロジウム錯体ヒドロホルミル化触媒系を更に改善することを追及し続けている。また、世界中のロジウム資源は限られているので、ロジウム系触媒の単位量当たり最大の生産性を得ること自体非常に重要である点にも当然留意すべきである。

本発明の目的は、ロジウム触媒ヒドロホルミル化方法で使用する新規二座配位子であり、従来技術の配位子で必要とされるよりも低い触媒濃度で操作し易くするような新規配位子を提供することである。

本発明の別の目的は、新規二座有機配位子、特にジホスフィノ配位子と配位結合したロジウムヒドリドカルボニルを含む触媒を使用する改善されたヒドロホルミル化方法を提供することである。

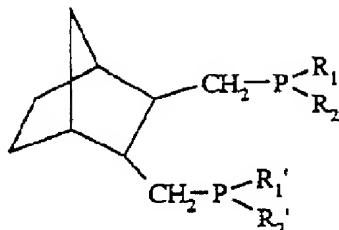
本発明の更に別の目的は、ヒドロホルミル化反応系でその効力を改善する効果をもつことが今般判明した所定の置換基部分をその分子に組み込むことにより、所与の配位子の効力を改善する汎用方法を提供することである。

本発明の更に別の目的は、電気陰性基を含む所定の環状二座配位子を製造するための合成法を提供することである。

他の目的は以下の記載から明らかになろう。

発明の要約

本発明によると、ヒドロホルミル化で特に有用な新規二座ホスフィン配位子が提供される。本発明の新規配位子は式：



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' は有機基であり、その少なくとも 1 個は電気陰性基部分を含み、メチレン基はトランス 2、3 位に存在する) により表すことができる。本発明の新規配位子はエチレン性不飽和化合物（例えはアルケン）をヒドロホルミル化し、本発明の新規二座配位子と配位結合したロジウムヒドリドカルボニルをヒドロホルミル化触媒として含む液体反応媒体の存在下で一酸化炭素-水素合成ガスとの反応によりそのアルデヒド誘導体を形成するのに有用である。ヒドロホルミル化反応溶媒に含まれる液体反応媒体においてロジウム 1 原子当たり配位子少なくとも約 1.5 モルを維持することが好ましい。即ち、触媒錯体中のリン原子対ロジウム原子の比は少なくとも約 3.0 : 1.0 にすべきである。

一酸化炭素と水素は本発明の触媒系においてそれ自体配位子であるが、以下の文中で「配位子」又は「付加的有機配位子」なる用語を使用する場合には、改善されたヒドロホルミル化触媒系を構成するために一酸化炭素と水素以外に使用することが可能な本発明の新規二座配位子を意味することが理解されよう。

上記のような本発明の新規配位子は、リン原子に結合した電気陰性部分で置換された「R」基と共に 2、3 位にトランスメチレン基をもつノルボルナンを含む。本発明の改善された配位子は、トリフェニルホスフィンを含む市販標準配位子に比較してアルケンのヒドロホルミル化速度が増すことが判明した。更に、新規

配位子を使用してヒドロホルミル化反応を行うと、従来技術のトリフェニルホスフィン配位子を使用する場合よりも実質的に低い配位子濃度を使用しながら、圧力、触媒濃度等の他の点では同一の反応条件下で $1 : b$ 比が良好で 2-オレフィ

ン選択性の低いオレフィン原料の直鎖及び分枝鎖アルデヒド誘導体を含む生成物が得られる。

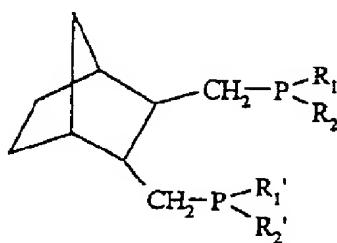
本発明の改善された触媒錯体を使用すると、ロジウムを完全な触媒活性錯体に組み込む厳密な方法を知る必要がないことが理解されよう。広義には、ロジウムは一酸化炭素と付加的有機配位子を含む配位子と配位結合することが知られている。より具体的には、触媒活性錯体は付加的配位子（即ち本発明の中核をなす改善された配位子）と配位結合したロジウムヒドリドカルボニルであるとみなされるが、本発明はロジウム錯体がどのような構造をとるかについて特定の理論に制限されない。

本発明の新規配位子を使用する点を除き、新規配位子を使用する方法で使用可能なヒドロホルミル化反応条件は既に一般に理解されているような従来技術の条件であるが、従来技術で一般に使用されているほど高い触媒濃度を使用する必要はない。

本発明は更に、本発明の二座配位子を形成する際に有用な中間体である新規ホスフィノ化合物を提供すると共に、ノルボルナン等の環状化合物に電気陰性置換ホスフィンを付加するための新規合成経路を提供する。

発明の詳細な説明

本発明の新規配位子は広義には少なくとも2個のホスフィノ基をもつ配位子であり、式：



（式中、R₁、R₂、R₁' 及び R₂' は有機基、通常はヒドロカルビル基であり、

メチレン基はトランス2、3位に存在する）により表される。ホスフィノ系配位子のヒ素又はアンチモン類似体を使用してもよいが、ホスフィノ配位子は特に産業上重要であるので、本発明は主にホスフィノ配位子に関する。

R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 は同一でも異なってもよいが、実際問題としてこれらの基が相互に異なる配位子を合成するのは比較的困難であり、混合ホスフィノ置換基の使用は付加的利点を提供しないと考えられるので、通常は同一である。一般に、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 は好ましくは炭素原子数 1 ~ 約 20、特に 1 ~ 約 12 のヒドロカルビル基である。アルキル、アリール、シクロアルキル、アラルキル又はアルカリルでもよいが、フェニル基が特に有用であり、ビス(ジフェニルホスフィノ)配位子を合成するために必要な前駆物質化合物は容易に入手可能である。あるいは、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 は特に炭素原子数約 1 ~ 約 12 の単純アルキル基でもよく、このような低級アルキル基を含むホスフィノ部分を合成するための前駆物質化合物も入手可能である。

配位子中のリン原子に結合したヒドロカルビル基に結合する電子求引部分は、

Gilliom, R. D., Physical Chemistry, Addison-Wesley, 1

970, 第9章、144 ~ 171 頁に説明されているような正のハメットシグマ値をもつことが好ましい。好ましくは、電気陰性部分は置換基部分が約 6 個以下の炭素原子によりホスフィノリン原子から分離されるような位置でヒドロカルビル基に結合すべきである。ヒドロカルビル基が本発明の目的に特に適したフェニル基に代表されるようなアリール基である場合には、置換基部分はメタ又はパラ位に位置することが好ましいが、置換基部分がアルコキシ又はヒドロキシ基である場合には、置換基はメタ位に結合していることが好ましい。これはハメットシグマ値が正であるという上記好適態様に一致する。パラ位のアルコキシ及びヒドロキシル部分は負のハメットシグマ値をもち、アセチルアミノ及びフェニル基もパラ位で負である。これらの置換基を使用してもよいが、このような部分は配置しないほうが好ましい。

上述のように、正のハメットシグマ値をもつものであれば任意の置換基部分を

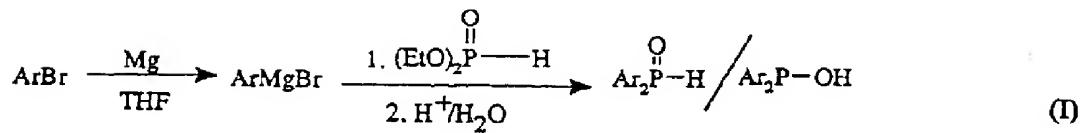
好ましく使用できると理解すべきであるが、例えば m -フルオロ、ジ- m -フルオロ、 p -フルオロ、 p -トリフルオロメチル、 m -トリフルオロメチル、ジ- m -トリフルオロメチル、 p -クロロ、 m -クロロ、 p -ブロモ、 m -ブロモ、

p-ニトロ（但し注意して製造及び保存する場合に限る）、p-シアノ、m-メトキシ、エトキシカルボニル、アセトキシ、アセチル、アセチルチオ、メチルスルホニル、メチルスルファニル、スルファモイル及びカルボキシ等の置換基部分が特に好ましい。

ホスフィノリン原子に結合したヒドロカルビル（又はより広義には有機）基に上記置換基部分を挿入する利点は、4個のR基のうちの1個でもこのように置換すればある程度まで達せられる。しかし、有利な効果が増すので、（必ずしも直鎖である必要はないが）全4個のR基が電気陰性基をもつほうが好ましい。一般に、R₁、R₂、R_{1'}及びR_{2'}は同一であり、これらの基の各々は全て各々に結合した同一の電気陰性基をもつ。但し、これは必須ではなく、混合電気陰性基をもつ混合R基の使用を排除するものではない。

本発明の改善方法で使用する電気陰性置換ジホスフィノノルボルナンの製造は次のように要約することができるが、当業者には別法及び／又は変形も予想されよう。

まず、最終的に合成しようとするジホスフィノ配位子に組み込むことが所望される電気陰性置換部分に対応するグリニヤール試薬から出発する。即ち、例えば最終配位子生成物中の電気陰性置換された「R」をp-トリフルオロメチルフェニルにすることが所望される場合には、p-トリフルオロメチルプロモベンゼンから製造したグリニヤール試薬から出発する。次に、グリニヤール試薬を亜リン酸ジアルキル（R³O）₂P（O）Hと反応させ、R³が炭素原子数1～5のアルキル基であるホスフィンオキシドを形成する。例えば亜リン酸ジエチルとの反応は下式（I）：

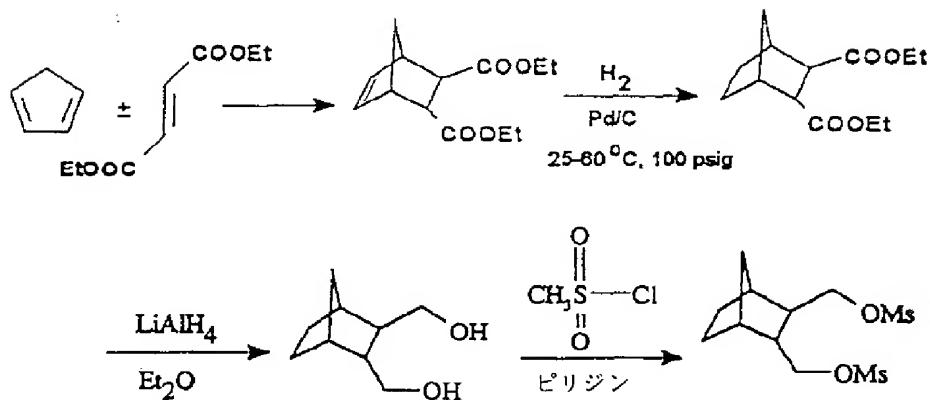


（式中、Arは電気陰性置換フェニルであり、THFはテトラヒドロフランであり、Etはエチルである）に示すような反応であり得る。

上記方法により形成することができる電気陰性置換中間体の一部は新規化合物

即ちビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィンオキシドである。ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィンオキシドは亜ホスフィン酸として単離することができ、第2級ホスフィンオキシドと亜ホスフィン酸の間で相互変換することができる非常に少数の第2級ホスフィンオキシドの1種である。次に、ホスフィンオキシドをLiAlH₄、フェニルジラン、ジフェニルシラン等の還元剤で還元し、ホスフィンを形成する。ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィンは新規化合物であり、本発明のノルボルナン配位子を形成するのに有用な中間体である。

2, 3-ジメチレンノルボルナン部分は文献に記載された公知方法により容易に製造されるので、前記部分の形成方法は特に本発明に含まない。要約すると、該方法はシクロヘンタジエンをフマル酸ジエチルと反応させ、生成物を水素化してビス置換ノルボルナン誘導体を形成する。本発明のビスホスフィン配位子を形成するためには、ジメチレンノルボルナン部分はそのジスルホン酸エステルの形態であると有用であることが判明した。好ましいジスルホン酸エステルは、トランヌー-2, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ノルボルナンを夫々のスルホン酸クロリドと反応させることにより形成されるジメシレート及びジトシレートである。ジメチレンノルボルナン部分のジメシレート誘導体の製造は反応スキーム（II）：

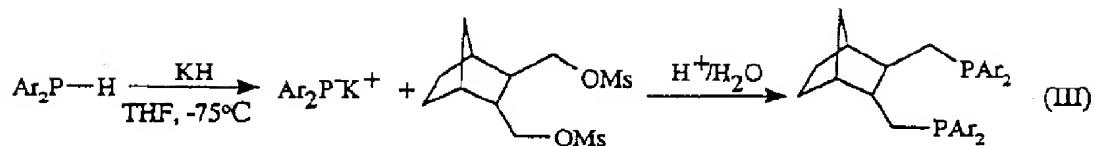


（式中、Msはメシルである）で示される。

本発明のビスホスフィン配位子は、反応スキーム（II）により形成されるようなジメチレンノルボルナン部分のジスルホン酸エステルを式R₁R₂PMのアルカリ金属リン化物単独又は式R₁'R₂'PMの第2のリン化物（式中、Mはアル

カリ金属を表す)と反応させることにより形成される。アルカリ金属リン化物は、テトラヒドロフラン等の不活性媒体中で(それ自体は反応(I)のホスフィンオキシドの還元により形成された)第2級ホスフィンとアルカリ金属又はその水素化物(例えばKH)の反応からin-situ形成される。必須ではないが、ホスフィン部分をジメチレンノルボルナン主鎖に有効にカップリングするには、-20°C未満、好ましくは約-75°C(ドライアイス/アセトン浴)でカップリング反応を実施し、KHとジメチレンノルボルナンのジスルホン酸エステルをホスフィン溶液に迅速に順次加えることが重要である。KHはスルホン酸エステルと反応しないと思われる所以、KHを加える前にジメチレンノルボルナン部分のジスルホン酸エステルとホスフィンの両者を溶液にしてもよい。他方、アルカリ金属リン化物は自己反応するので、アルカリ金属リン化物以外の反応体の溶液にすることが重要である。例えば、ビス(3,5-ジフルオロフェニル)リン化カリウムは1,2-ビス[ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノ]-5-フルオロベンゼン約90%と1,3-ビス[ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノ]-5-フルオロベンゼン]約10%から構成される異性体の混合物を生じる。

特に3,5-ジフルオロフェニル等の電子求引性の高い部分には、反応を低温に維持する時間も重要である。このような配位子では、反応混合物を少なくとも約8時間低温に維持すべきである。一般に、反応は少なくとも約10~12時間低温に維持すべきである。ホスフィンをジメチレンノルボルナンにカップリングする反応の1例は反応式(III) :



で表される。

配位子とロジウムヒドリドカルボニルを含む完全な触媒錯体に配位子を組み込むには、例えば1976年10月20日付けで発行されたベルギー特許第840906号の開示に代表されるような当業者に既知の方法により実施できる。例え

ば、ロジウムカルボニル $Rh_4(CO)_{12}$ 等のように分子中にカルボニル部分を含むロジウム化合物を単に適当な不活性液体中で配位子と混合するのが有利であり、前記液体は後期ヒドロホルミル化反応自体で使用する溶媒で差し支えない（例えばトルエン又は液体アルカン又は多数の公知ヒドロホルミル化反応溶媒の任意のものであり、例えばヒドロホルミル化液体反応媒体として使用可能な主に炭化水素反応体及び／又はヒドロホルミル化反応生成物自体からなる液体等であり、厳密には化学的に不活性でなくてもよい）。その後、得られた配位子とロジウムカルボニルの混合物を単にヒドロホルミル化反応ゾーンに直接注入すればよく、該ゾーンにおいてヒドロホルミル化反応系で通常得られる圧力及び温度条件下で水素／一酸化炭素合成ガスの存在下に所望の触媒錯体の形成を完了する。

触媒錯体を形成する別の有用なロジウム源はヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム（I）即ち $Rh(CO)(PPh_3)_3$ である。これは当然のことながら、それ自体ロジウムヒドロカルボニルと配位子（トリフェニルホスフィン）の錯体である。しかし、ヒドロホルミル化反応で産業上有利であるためには、実質的に過剰のトリフェニルホスフィン（即ちトリフェニルホスフィン対ロジウム比が実質的に3：1を上回る）と併用しなければならない。ところが、本発明の改善された配位子を1成分とする改善された錯体で $Rh(CO)(PPh_3)_3$ をロジウム源として使用することにより、トリフェニルホスフィン部分が単に希釈剤に過ぎず、混合物の効力に殆ど影響しない著しく改善された触媒が得られる。使用可能な他のロジウム源としては、炭素担持ロジウム、 Rh_2O_3 、 $Rh(NO_3)_3$ 、 $Rh_2(SO_4)_3$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh(CO)_2$ アセチルアセトナト、 $RhCl_3 - 3H_2O$ 、 $RhClCO(PPh_3)_2$ 、 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 、 $[Rh(2,5-シクロオクタジエン)Cl]_2$ 、 $RhBr_3$ 及び RhI_3 が挙げられる。ハロゲン含有ロジウム源を使用しようとする場合に

は、錯体が形成されるにつれて系からハロゲン化物部分を掃去するに十分な量のアルカリ反応体（例えば水酸化ナトリウム）を併用することが望ましい。他のロジウム源も当業者に予想され、これについて以下に更に説明する。

上述のように、錯体は配位子とロジウム源をヒドロホルミル化反応ゾーンに導

入することにより形成され、該ゾーンで得られる条件下で合成ガスの存在下に触媒活性錯体が形成される。得られる配位子とロジウムの混合物がロジウム1原子当たり少なくとも約3.0のホスフィノ部分を含むように十分な配位子を使用すべきである。リン：ロジウム比が低いほど触媒効果は低下するが、これらの配位子は3.0：1程度の低いリン：ロジウム比で十分有効である。即ち、リン：ロジウム比が3.0：1まで増加するにつれて配位子の触媒効果は非常に明確に増加するが、比をそれ以上増加しても効果は少ない。当然のことながら、リン：ロジウム比を常に3：1よりも少なくとも僅かに高い値に保ち、例えば特に低流速でロジウムと配位子を反応器に加える過程で配量エラーが生じる結果として比が誤ってこの所望レベルよりも低下しないように保証することが望ましい。

既存技術で既に十分に理解されているように、本発明の型の方法によるオレフィン性供給原料（例えばアルケン）のヒドロホルミル化は、従来型の反応容器に含まれる反応ゾーンにヒドロホルミル化しようとする（気体又は液体形態の）オレフィンを水素及び一酸化炭素のガス混合物と共に導入することにより実施される。反応容器は以下に更に説明するようにヒドロホルミル化化学の周知技術に従って液体反応媒体を収容しており、この液体反応媒体に触媒錯体を溶解又は懸濁する。これらの系で通常使用される不活性溶媒又は反応媒体の1例はトルエンであるが、ベンゼン、キシレン、ジフェニルエーテル、アルカン、エーテル、エーテルオリゴマー（即ちUCON油）、ポリ（ α -オレフィン）オリゴマー、アルデヒド及びエステル等の他の多くの液体を使用することができ、アルデヒド及びエステルは多くの場合にはヒドロホルミル化反応自体の生成物及び／又は副生物を含んでいても支障ない。溶媒の選択は本発明の範囲外であり、本発明は反応系自体の他の変更よりもむしろ特にこれらの反応系の触媒の改善を目的とする。反応ゾーンにおいて触媒錯体は水素と一酸化炭素によるオレフィンのヒドロホルミ

ル化を触媒するように機能し、オレフィン反応体よりも1個多い炭素原子を含むアルデヒドの混合物を形成する。一般に、末端不飽和オレフィンを使用するのが望ましく、通常はヒドロホルミル化反応により導入されるカルボニル基の結合部位に末端炭素原子を配置するのが好ましい。使用する触媒の種類は、直鎖アルデ

ヒドガ生成されるか否か（即ちオレフィンの末端炭素原子が鎖中の第2の炭素原子に対してヒドロホルミル化部位であるか否か）というこの問題に影響せず、本発明の改善された配位子はこの点でヒドロホルミル化触媒に非常に望ましい性質を与える。即ち、本発明の配位子は末端炭素原子がカルボニル化されたアルデヒド生成物を高比率で生成する。

本発明の改善された方法によりヒドロホルミル化するオレフィン性不飽和供給原料は、ロジウム触媒ヒドロホルミル化に適するとして当該技術分野で既に知られている多くの型のオレフィンの任意のものを使用することができ、特に、分子中に約25個までの炭素原子をもつオレフィン化合物が使用される。通常はモノ不飽和化合物を使用し、このような化合物が実際に特に重要であるが、ジ及びトリエチレン性不飽和オレフィンも使用でき、完全なヒドロホルミル化が実施されるとするならば、各場合の生成物は親化合物中のエチレン二重結合1個につき1個までの付加的炭素原子をもつ誘導体である。単純モノアルケンは特に有用で商業上特に重要であるが、その他に、置換基をもつオレフィン化合物（例えばエチレン性不飽和アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、カルボン酸、アセタール、ケタール、ニトリル、アミン等）も容易にヒドロホルミル化することができる。広義には、炭素、水素、酸素及び窒素以外の原子を含まないエチレン性不飽和化合物、より特定的には酸素、水素及び炭素のみから構成される化合物が容易にヒドロホルミル化される。ヒドロホルミル化方法を適用可能な特定類の置換オレフィンとしては、不飽和アルデヒド（例えばアクリレイン及びクロトアルデヒド）、アルカン酸（例えばアクリル酸）及び不飽和アセタール（例えばアクリレインアセタール）が挙げられる。ホルムアルデヒドも本発明の方法によりヒドロホルミル化できる。より一般には、適切なヒドロホルミル化供給原料としては単純アルケン（例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等）、アルカジエン（例

えばブタジエン及び1,5-ヘキサジエン）、並びにこれらのアリール、アルカリール及びアラルキル誘導体が挙げられる。炭素原子数2～約12の低級モノアルケンが特に有用である。ヒドロホルミル化は通常はアリール置換をもつオレフィンのベンゼン環の内側では行われず、当然のことながら分子のエチレン性不飽

和部分で行われる。

本発明の方法の実施に使用するプロセス作業パラメーターは所望の終産物の種類により異なり、当該技術分野で既知の通り、作業条件を変えることによりプロセスで生成されるアルデヒド対アルコールの比（通常の所望生成物であるアルデヒドと共に少量のアルコールが形成される場合もある）や、親供給原料の直鎖対分枝鎖アルデヒド誘導体比を多少変えることができる。本発明の方法で用いる作業パラメーターは広義には、当該技術分野で既知のロジウム錯体を使用するヒドロホルミル化法で従来使用されているものと同一である。便宜上、これらのパラメーターを以下に概説するが、プロセスパラメーターは従来技術の配位子を使用する方法に対して改善された本発明の結果を達成するために必須ではなく、それ自体は本発明に含まない。即ち、本発明の改善は本発明の改善された配位子の使用にあり、当業者に既に知られているような既存のロジウムヒドロホルミル化技術の何らかの変更の付随使用にあるのではない。この点を繰り返すならば、本発明の改善された触媒系の使用は配位子の変更を除き、既知のロジウム触媒ヒドロホルミル化を変更する必要はない。

一般に、ヒドロホルミル化方法は1気圧以下から約700絶対気圧までの水素と一酸化炭素の総反応圧力下で実施される。もっと高圧を使用してもよいが、通常はその必要はない。他方、経済的理由から約400絶対気圧を有意に上回る圧力は通常は使用しない。

反応は通常は約50°C～約200°Cの温度で実施され、約75°C～約150°Cの範囲の温度が最も一般に使用される。

反応容器中の水素対一酸化炭素の分圧比は従来技術によると約10：1～約1：10であり得るが、本発明の配位子を使用する場合にはこの範囲を約50：1～1：50に拡大できることが判明した。しかし、一般には水素対一酸化炭素の

分圧比は約6：1～約1：1とし、通常は約2：1～1：1の水素：一酸化炭素比を使用する。

液体反応媒体の組成（即ち主に別個の反応媒体を含むか、又は反応供給原料もしくは反応生成物もしくは副生物を含むか）に関係なく、触媒錯体はロジウムと

して計算した場合に約0.1～50mmol/Lの濃度に維持すべきである。より好ましくは、ロジウム約0.5～20.0mmol/Lが推奨される。触媒はex-situで形成してもよいが、配位子を適当なロジウム源と共に導入した後、ヒドロホルミル化反応に使用する温度でヒドロホルミル化方法に使用する水素—酸化炭素ガス混合物の存在下に錯形成させることにより、液体反応媒体中でin-situ製造すると好都合である。

以下、実施例により本発明の実施について説明する。上記説明に従い、下記実施例の多くの変形が可能であることが理解されよう。

実施例1

トランス-2, 3-ノルボルナンジカルボン酸のジエチルエステルの合成

反応スキーム (II) に従い、シクロペンタジエンダイマーから次のようにシクロペンタジエンを生成した。磁気攪拌棒と蒸留ヘッドを備える500mL容丸底フラスコにジシクロペンタジエン (75g) を仕込んだ。175°Cまで加熱した油浴にフラスコを浸漬した。シクロペンタジエンは上部温度が54～60°Cになると分解して留出した。留出したシクロペンタジエンをフラスコに受けて氷浴で0°Cまで冷却した。こうしてシクロペンタジエン54.9g (0.83mol) を調製した。

500mL容三頸フラスコに攪拌棒、滴下漏斗及び冷却器を装着し、氷浴に浸漬した。冷却したシクロペンタジエンに滴下漏斗で約15分間かけてフマル酸ジエチル (143.0g = 0.83mol) を加えた。氷浴を更に30分間放置した。次に氷浴を除去し、反応溶液を1時間還流した後、室温で一晩攪拌した。次に粗反応混合物を蒸留し、2mmHgで沸点102～112°Cのフラクションを集めた。NMR (¹³C及び¹H) により、生成物が所望のジエチルノルボルネン

ジカルボキシレートであることを確認した。収量は118.9g (0.50mol = 理論値の60%) であった。

上記からのジエチルノルボルネンジカルボキシレートを別の調製物33gと合わせ、ジエチルノルボルネンジカルボキシレート151.5gを得た。これを次のように2つのバッチに分けてトランス-2, 3-ノルボルナンジカルボン酸の

所望のジエチルエステルに水素化した。まずジエチルノルボルネンジカルボキシレート 50 g を 300 mL 容搅拌オートクレーブ中でエタノール約 50 mL 及び 5% Pd/C 2.5 g と合わせた。オートクレーブを密閉し、水素で 100 psi まで加圧した。搅拌を開始すると、すぐにガス取り込みが開始した。温度は約 10 分間で 50 °C まで上昇した後、ガス取り込みが停止し、温度は低下した。反応混合物を更に 2 時間搅拌した。次にオートクレーブを開き、内容物を取り出した。エタノール 100 mL 及び 5% Pd/C 4 g を使用して残りのジエチルノルボルネンジカルボキシレート (101.5 g) を同様に水素化した。濾過及びエタノールの除去後、粗飽和ジカルボキシレートは 159 g であった。これを蒸留し、2 mmHg で沸点 108 ~ 115 °C のフラクションを集めた。トランス-2,3-ノルボルナンジカルボン酸の純 (NMR による) ジエチルエステルの収量は 142.5 g (理論値の 93.2%) であった。

実施例 2 トランス-2,3-ノルボルナンジメタノールの合成

更に反応スキーム (II) に従い、磁気搅拌棒、滴下漏斗及び窒素導入管付き冷却器を備えるオーブン乾燥 1 リットル容三頸フラスコに、水素化リチウムアルミニウム (13.0 g = 0.342 mol) と無水ジエチルエーテル約 300 mL を加えた。トランス-2,3-ノルボルナンジカルボン酸のジエチルエステル (62.5 g = 0.260 mol) を無水エーテル約 150 mL に溶かし、迅速還流を維持する速度で滴下漏斗により三頸フラスコに加えた。反応は窒素下で実施した。添加の完了後、反応混合物を更に 1 時間還流した。次に酢酸エチル (20 g = 0.22 mol) を加えて過剰の LiAlH₄ と反応させた。次に 10% NaHCO₃ 水溶液 150 mL を加え、エーテル層を分離した。

H₄C₁ 水溶液 150 g をゆっくりと加えた。こうして生成された塩は顆粒状であり、エーテル溶液から濾別した。エーテル溶液を MgSO₄ で乾燥し、濾過し、ロータリーエバポレーターでエーテルを除去すると、粗ノルボルナンジメタノール 42.6 g が得られた。これを蒸留し、0.25 mmHg で沸点 111 ~ 112 の非常に粘性的透明液体フラクションを集めた。トランス-2,3-ノルボルナンジメタノールの収量は 36.2 g (理論値の 89%) であった。

実施例3 トランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジメシレートの合成

反応スキーム (II) に示すようにプロセスを続け、オーブン乾燥 250 mL 三頸フラスコで窒素下に無水ピリジン 100 mL にトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノール (18.0 g = 0.115 mol) を溶かした。フラスコを水浴中におき、攪拌下にメタンスルホニルクロリド (27.3 g = 0.238 mol) を 30 分間かけて滴下した。反応混合物を更に 3.5 時間 0°C で攪拌し、過剰の水に注いだ後、HCl で pH 約 1 まで酸性化した。油状物 (凝固した) と結晶が溶液から沈殿した。これらを濾別し、母液を塩化メチレン (3 × 75 mL) で洗浄した。上記からの固体分を塩化メチレン洗浄液に溶かし、3 N HCl (3 × 60 mL)、次いで 5% NaHCO₃ 水溶液 (2 × 50 mL) で抽出した。最後に、2 回水洗した (水洗液の pH は中性であった)。塩化メチレン溶液を MgSO₄ で乾燥し、濾過し、塩化メチレンを蒸発させると、粗ジメシレート 35.1 g が得られた。粗ジメシレートをメタノールから結晶させた。2 つの結晶塊が得られ、これを合わせると所望のジメシレート 31.5 g (理論値の 87.8%) が得られた。

実施例4

ビス(3,5-ジフルオロフェニル)亜ホスフィン酸(第2級ホスフィンオキシド)の合成

上記反応 (I) に従い、磁気攪拌棒、滴下漏斗及び窒素導入管付き冷却器を備

えるオーブン乾燥 250 mL 容三頸丸底フラスコにマグネシウム削り屑 (5.38 g = 0.221 mol)、無水テトラヒドロフラン (THF) 50 mL 及び少數のヨウ素結晶を加え、グリニヤール反応を開始した。Mg / THF 混合物に迅速に攪拌下で還流を維持するような速度で無水 THF 50 mL 中の 1-ブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン (40.01 g = 0.207 mol) を滴下漏斗から滴下した (添加に約 70 分間要した)。反応物を更に 2 時間攪拌すると、この間に反応混合物は黒ずみ、Mg の大半は消滅した。

他方、磁気攪拌棒、窒素導入管付き冷却器及びゴム隔壁を備えるオーブン乾燥

250mL容三頸フラスコに無水THF約50mL中の亜リン酸ジエチル(7.17g=0.0520mol)を入れた。亜リン酸ジエチルを入れたフラスコに上記からのグリニヤール試薬を迅速攪拌下にカニューレで滴下した。反応が生じるにつれて溶液は昇温した。添加後、反応混合物を一晩攪拌した。最初の1モル当量は塩(EtO)₂POMeBrを形成するので、亜リン酸ジエチル1モル当たりグリニヤール試薬3モルが必要である。グリニヤール反応が不完全な場合は4:1の比を使用すればよい。滴定により測定したグリニヤール試薬の濃度に基づいて亜リン酸ジエチルの使用量を決定することも可能である。グリニヤール試薬反応の収量は一般に理論値の80~95%である。

一晩攪拌後、THFの約2/3を取り出し、エーテルで置換した。次に10% H₂SO₄100mLを滴下した。まずかなりの発泡が生じ、固体が形成された。酸の全量の添加後、固体は残らなかった。層を分離し、水層をエーテルで2回洗浄し、有機層を合わせてMgSO₄で乾燥した。次にエーテルをロータリーエバボレーターで蒸発させると、黄色い固体17.06gが得られた。沸騰エーテル100mLで処理後、濾過すると、白色固体8.8gが残った。エーテルを約50mLまで濃縮すると、更に2.6gの白色固体が沈殿したのでこれを8.8gと合わせた。所望のビス(3,5-ジフルオロフェニル)亜ホスフィン酸の収量は10.4g(亜リン酸ジエチルに対して73%)であった。

次のように亜ホスフィン酸の同定を行った。上記からの亜ホスフィン酸は149°Cの融点をもち、プロトンデカップル³¹P NMRスペクトルは外部リン酸に

対して+16.95 ppmと+31.34 ppmの2つのピークから構成された。スペクトルのプロトンカップリングを調べると、+16.95のピークのみが分裂し、ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィンオキシドであることを示した。他方のピークは実際の(3,5-ジフルオロフェニル)亜ホスフィン酸であった。白色固体の小部分を180°C及び0.3mmHgでKugelrohr中で蒸留した。留出物は凝固し、融点64°Cであった。³¹P NMRによると、第2級ホスフィンオキシドに他ならないことが判明した。これは、亜ホスフィン酸形がこの場合に安定であり、第2級ホスフィンオキシドに変換可能であるこ

とを意味する。これは、第2のこのような公知化合物に相違ないと考えられる（他方はビス（トリフルオロメチル）亜ホスフィン酸である）。また、この第2級ホスフィンオキシドはエーテルによく溶けるが、低温に保つと、徐々に亜ホスフィン酸形態で沈殿する。

一般的ではない手順の部分は亜ホスフィン酸の精製の部分である。通常はこれらの化合物は安定でないので蒸留していなかった。一般には、これらの化合物は蒸留前に第2級ホスフィンに還元していた。

実施例5 ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィンの合成

磁気攪拌棒と窒素導入管付き冷却器を備える50mL容丸底フラスコにビス（3, 5-ジフルオロフェニル）亜ホスフィン酸（4.78g = 0.0174mol）を入れた。これにフェニルシラン（1.54g = 0.014mol）を加えた。反応物を攪拌下に3時間130°Cまで加熱した。温度が上昇するにつれて混合物は均質になり、その状態を維持した。3時間後、反応混合物を蒸留し、0.05mmHgで沸点128~138°Cのフラクションを集めた。ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィンの収量は2.45g（54%）であった。³¹P吸収は-37ppm（外部H₃PO₄に対する）である。

実施例6

トランス-2, 3-ビス「ビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィノメチル」ノルボルナンの合成

オープン乾燥シュレンクフラスコ中で窒素下に無水THF 50mLにビス（3, 5-ジフルオロフェニル）ホスフィン（2.45g = 0.0095mol）を溶かした。フラスコには磁気攪拌棒を取り付けた。溶液をドライアイス/アセトンで-70°Cまで冷却し、これに水素化カリウム（0.4g = 0.010mol）と実施例3のノルボルナンジメシレート（1.37g = 0.00439mol）を迅速に順次加えた。混合物を-70°Cで約10時間迅速に攪拌した後、室温まで昇温させ、室温で一晩攪拌した。溶液は山吹色であり、ゼラチン状の沈殿があった。THFの約2/3を窒素流下に蒸発させた。エーテルと6.5%H₂S

O_4 水溶液 10 mL を加え、ゲルを溶解させた。層を分離し、水層をエーテルで洗浄し、有機層を合わせて MgSO_4 で乾燥した。 MgSO_4 の濾過後、溶媒を蒸発させると、白色油状物 2.94 g がゆっくりと結晶した。 ^{31}P NMR によると、試料は標記ジホスフィン配位子であることが判明した。2 個のリン原子の吸収は -14.99 及び -15.68 ppm (外部 H_3PO_4 に対する) である。この場合も試料は少量の全芳香族ジホスフィンを含んでいた。2.94 g の収量は理論値の 85% であった。

反応を室温で実施する以外は上記と同様の反応シーケンスに従う場合には、単離されるホスフィン含有生成物は全芳香族ジホスフィン：1, 2-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンと 1, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンであった。この混合物の合成については下記実施例 7 に記載する。

実施例 7

1, 2-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンの合成

磁気攪拌棒を備えるオープン乾燥 100 mL 容シュレンクフラスコに無水テトラヒドロフラン (THF) 50 mL に溶解したビス (3, 5-ジフルオロフェニ

ル) ホスフィン (4.35 g = 0.0169 mol) を窒素下に加えた。迅速に攪拌しながら KH (0.70 g = 0.0175 mol) を上記シュレンクフラスコに加えた。H₂ が放出されるにつれて溶液は発泡し、反応混合物はオレンジ色になった。反応混合物を一晩攪拌した。次に、THF を窒素流中でその容量の約 1/3 まで濃縮した後、エーテル約 30 mL と希硫酸 20 mL を加えた。層を分離し、水層を別途 20 mL のエーテルで洗浄した。エーテル層を合わせて MgSO_4 で乾燥し、濾過し、溶媒をロータリーエバポレーターで除去した。最後に、80°C 及び 0.1 mmHg で Kugelrohr 上で加熱すると、黄色がかった白色固体 3.05 g が得られた。

^{31}P NMR によると、標記化合物約 90% と、1 及び 3 位にリン原子をもつ異性体 10% から構成されることが判明した。収量は理論値の 89% であり、ビ

スホスフィン1モルを製造するにはビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィン3モルが必要であると予想される。 ^{31}P シグナルは非対称オルト化合物では-1.83及び-2.63 ppm(外部 H_3PO_4 に対する)、対称メタ化合物では-4.02 ppmで出現した。

質量スペクトル分析により更に構造を裏付けた。特に、分子量は608であることが判明した。第1段階はリン化カリウム2分子の不均化であり、リン化ニカリウムと第3級ホスフィンを生成すると思われる。次にHFを除去してベンジン中間体を形成し、第2級ホスフィン1分子と反応させる。

実施例8

上記1~6に記載したと同様の手順により下記ノルボルナン配位子を形成した。他の置換ノルボルナン配位子の副生物については調べなかつたが、夫々のホスフィン及びノルボルナンジメシレートの反応混合物は-70°Cに少なくとも8時間維持すべきであり、そうしないと、配位子の収率と純度が著しく変化することが判明した。本発明のノルボルナン配位子及び対照配位子に使用した略語は以下の通りである。

t-3,5DFNB=トランス-2,3-ビス[ビス(3,5-ジフルオロフェ

ニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン

t-3FNB=トランス-2,3-ビス[ビス(3-フルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン

t-2,5DFNB=トランス-2,3-ビス[ビス(2,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン

t-CF₃NB=トランス-2,3-ビス[ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン

t-DPNB=トランス-2,3-ビス[ビス(ジフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン。

主にNMRを使用して配位子を同定した。他の配位子の ^{31}P 吸収は以下の通りであった(全てCDCI₃中で外部 H_3PO_4 に対する)。 ^{13}C 及び ^1H NMRはこれらの結果を裏付けた。

t-3, 5DFNB : -14. 99及び-15. 79 ppm
t-DPNB : -18. 56及び-19. 35 ppm
t-3FNB : -17. 91及び-18. 38 ppm
t-pCF₃NB : -18. 21及び-18. 85 ppm
t-2, 5DFNB : 約-38 ppmを中心とする多重線。2個のリン原子は分離できなかった。

実施例9～13

下記実施例では本発明のビスホスフィンノルボルナン配位子を含む種々のジホスフィン配位子系を使用して1-ヘキセンからヘプタナールへのヒドロホルミル化を試験する。ヒドロホルミル化試験はバッチ一定温度／圧力攪拌オートクレーブで実施した。使用した実験手順は以下の通りである。

攪拌オートクレーブにRh源としてRh₂(CO)₄AcAc又はRh₄(CO)₁₂配位子とトルエン(溶媒)を仕込んだ。オートクレーブを密閉し、1:1H₂:COブレンドでフラッシし、所望の作業圧よりも多少低い圧力まで加圧し、加熱及び攪拌した。1-ヘキセンを1-ヘキセン槽に加えた。オートクレーブ温度

が平衡化してから1-ヘキセンを1:1H₂:COブレンドでオートクレーブに迅速に圧入し、すぐにオートクレーブを所望の作業圧にした。この点を時刻ゼロとした。高圧H₂:CO槽内の降圧により反応の進行を追跡した。1-ヘキセン変換は一般に4～8半減期(94～99.6%変換)で行った。オートクレーブ内の圧力の変化は一般に±1psiであった。温度変化は～±1°Cであった。1:1以外のH₂:CO比が所望される場合には、オートクレーブをまず過剰のガスで加圧した。残余は1:1H₂:COブレンドから構成した。次に必要に応じて1:1ブレンドを反応器に供給し、試験工程を通して2種のガスの分圧を一定に維持した。

反応の完了後、反応溶液を気液クロマトグラフィーにより分析した。

一般に、本発明のノルボルナン配位子によるヒドロホルミル化速度は優れおり、速度はフェニル基上の置換基に依存してRh/TPP対照触媒(50%TPP、110°C、125psi、1:1H₂:CO)の約3～20倍であることが

判明した。比較のために示すと、対照方法の速度定数は 0.025 m i n^{-1} である。高い反応速度が検出されたことを考慮すると、85~86%のヘプタナール(1-アルデヒド)選択性は優れていた。検出された優れた結果の例外は、後述する 2,5-ジフルオロフェニル配位子を使用した場合に記録された。また、望ましくない生成物である 2-ヘキセンの選択性を 2~3%未満の低い値にする条件も見いだすことができた。I : b-アルデヒド比は一般に約 6~8 : 1 であった。

下表ではヘキサン選択性は 1~2% である。1-ヘキセン原料中のヘキサン濃度は生成物中に存在するヘキサンの大部分を占めることが判明した。従って、条件の大部分での実際のヘキサン選択性は 0.1~0.3% であると思われる。

実施例 9

トランス-2,3-ビス[ビス(3-フルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン (t-3-FNB)

表 I は t-3-FNB のヒドロホルミル化結果を示す。ヘプタナール選択性 (8

5.5%) と I : b-アルデヒド比 (6 : 8) の最良の組み合わせは試験番号 6 で得られることが明らかである。この場合、 k_{obs} は 0.122 m i n^{-1} 、即ち $R_h / 50\% TPP$ の約 5 倍であった。この試験の条件は 100°C 、及び 150 psi の $1 : 1 \text{ H}_2 : \text{CO}$ であった。供給原料中のヘキサンを補正したならば、ヘプタナール選択性は恐らく 86.5% に近づくと思われる。

他の条件でも速度は増加した (試験番号 3 及び 7) が、ヘプタナール選択性は低下した。実際に、試験番号 7 では速度は R_h / TPP の 1.6 倍であった。試験した種々の条件の全てで I : b-アルデヒド比は意外にも一定であった。

実施例 10

トランス-2,3-ビス[ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン (t-3,5-DFN B)

表 II はこの配位子によるヒドロホルミル化の結果を示す。ここでも上記 3-フルオロ配位子と同一のパターンが明白であった。ヘプタナール選択性 (ヘキセン供給原料中のヘキサンを補正すると 85%) と I : b-アルデヒド比 (7.2)

の最良の組み合わせは、100°Cで110psiの1:1H₂:CO比とした試験番号4で得られた。これらの条件下の速度定数は3-フルオロ配位子の場合とほぼ同一(0.127)であった。ヘプタナール選択性のみを犠牲にすれば、もっと高い速度と多少高いI:bを得ることもできた。試験番号2では8.6のI:b比が得られたが、ヘプタナール選択性は約81%であった。

実施例1.1

トランス-2,3-ビス[ビス(4-トリフルオロメチルフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン(t-CF₃NB)

表IIIはt-CF₃NB配位子のデータを示す。最良の試験は100°Cで150psiの2:1H₂:CO比で実施した試験番号5であった。ヘキサン補正後のヘプタナール選択性は約84.5%であり、速度は対照Rh/TPP試験の約1.2倍であった(Rh/TPPのk_{obs}=0.026min⁻¹に対して0.32min⁻¹)。

I:bアルデヒド比は7:1であった。条件によっては(試験番号9)Rh/TPP対照の20倍の速度が得られたが、ヘプタナール選択性とI:bアルデヒド比は低下した。

実施例1.2

トランス-2,3-ビス[ビス(2,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン(t-2,5DFNB)

表IVはt-2,5DFNBのデータを示す。Rh(CO)₂acacをRh源として使用すると、試験番号1に示すように結果は極めて不良であった。変換率は約50%に止まり、その大部分は2-ヘキセン(71%)であった。I:bアルデヒド比は3.5:1に止まり、ヘプタナール選択性も僅か22%であった。実際に、ガス取り込みが殆ど生じなかったので、速度定数は決定しなかった。不良な結果の理由は、t-2,5DFNBがアセチルアセトナト配位子(acac)を置換するために十分強力な配位子でないためであると推定された。従って、acacを含まない数種のRh源、即ちHRh(CO)(PPh₃)₃及びRh₄(CO)₁₂を試験した。

HRh(CO)(PPh₃)₃を110°Cで150psiの1:1H₂:COで

試験した結果、ヘプタナール選択性と I : b - アルデヒド比は妥当であった（試験番号 2 及び 3）が、速度は低く、 k_{obs} は約 0.01 $m i n^{-1}$ 即ち対照 Rh / TPP 速度の約 40% に過ぎなかった。Rh₄(CO)₁₂ を 110°C で 150 p s i の 2 : 1 H₂ : CO で試験した結果、ヒドリドロジウム錯体の約 2 倍の速度と、多少良好なヘプタナール選択性及び I : b - アルデヒド比が得られた（試験番号 7 及び 11）。

Rh(CO)₂(acac) を含む数種の添加剤について、acac 配位子を金属から除去できるか否かを試験した。試験番号 6 及び 8 はこの目的のために夫々 20 μL 及び 40 μL の 48% HBF₄ を使用した。試験番号 6 を試験番号 2 (ヒドリドロジウム錯体) と比較するならば、HBF₄ 20 μL は acac を除去するのに妥当な成果をもたらすことが明らかである。他方、酸の添加量を 40

μL まで増加すると、選択性と速度は悪化した。

水和ヒドラジンも添加剤として使用した（試験番号 4 及び 5）。ヒドラジンは acac を除去するのに殆ど役立たないことが明らかである。

実施例 13

1,2-ビス[ビス(3,5-ジフルオロフェニル)ホスフィノ]-5-フルオロベンゼン

本実施例では、実施例 7 で形成した化合物を使用して 1-ヘキセンをヒドロフルミル化した。表 V は条件と結果を示す。生成物の I : b 比は優れていたが、ヘプタナール選択性と反応速度はやや低かった。

表I

試験 番号	触媒 ¹ (mmoles)	配位子 (mmoles)	R _{ox} 温度 (°C)	R _{ox} 圧力 (psi)	H ₂ /CO 比	初期 生成物 (g)	初期 生成物 1-ヘキセン (重量%)		生成物 ヘプタノール (重量%)	生成物 2-メチル 2-ヘキサン (重量%)	生成物 ヘキサン (重量%)
							1-ヘキセン	1-ヘキサン			
1	(0.066)	(0.27)	110	150	2:1	13.36	0.08	20.82	3.20	0.37	0.26
2	(0.054)	(0.22)	110	150	1:1	13.89	0.59	16.34	2.57	0.24	0.19
3	(0.054)	(0.22)	120	150	1:1	13.61	0.12	17.31	2.85	0.41	0.22
4	(0.070)	(0.15)	110	150	1:1	13.51	0.16	10.37	3.78	4.48	0.00
5	(0.047)	(0.14)	110	150	1:1	13.84	0.23	13.35	2.90	2.16	0.22
6	(0.056)	(0.23)	100	150	1:1	13.58	0.12	18.97	2.78	0.16	0.17
7	(0.058)	(0.23)	117	150	2:1	13.86	0.12	20.23	3.11	0.69	0.11
8	(0.050)	(0.40)	110	150	2:1	13.48	0.29	17.42	2.65	0.35	0.27
9	(0.058)	(0.24)	110	105	2:1	13.77	0.28	17.76	2.63	0.47	0.21

1. t-3FNB = トランスク-2,3-ビス[ビス(3-フルオロフェニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン

2. 触媒 = Rh(CO)₂アセチルアセトナト

表1(続き)

試験 番号	直鎖/ 分枝鎖比	ヘプタール 選択性%	分枝鎖 生成物 選択性%	2-ヘキサン 選択性%	ヘキサン 選択性%	速度定数 (min ⁻¹ /nM Rh)	R値	ヘキサン 変換率 (%)	質量割合 (%)
1	6.51	83.73	12.57	2.02	1.39	0.141	0.991	99.57	111.70
2	6.36	83.85	13.19	1.67	1.29	0.182	0.996	96.05	84.92
3	6.07	82.40	13.57	2.65	1.19	0.256	0.997	99.23	92.34
4	2.74	51.26	18.69	30.05	0.00	0.169	0.985	98.94	86.58
5	4.54	68.42	15.07	15.02	1.49	0.169	0.999	98.43	84.57
6	6.82	85.48	12.53	0.98	1.02	0.122	0.929	99.27	92.77
7	6.50	81.94	12.60	3.79	1.66	0.426	0.997	99.34	106.10
8	6.57	83.34	12.68	2.27	1.71	0.167	0.992	98.15	96.13
9	6.75	83.05	12.30	2.98	1.67	0.281	0.995	98.25	92.15

表II

試験 番号	触媒 ² (mmoles)	配位子 (mmoles)	R _{rx} 温度 (°C)	R _{rx} 圧力 (psig)	H ₂ CO 比	初期 1-ヘキセノ (g)	生成物			生成物 2-ヘキサン (重量%)	生成物 ヘキサン (重量%)
							1-ヘキセノ (重量%)	1-ヘキセノ (重量%)	生成物 ヘブタナール (重量%)		
1	(0.050)	(0.20)	110	150	2:1	13.39	0.04	22.15	2.73	1.05	0.37
2	(0.050)	(0.21)	110	105	2:1	13.84	0.10	22.24	2.57	1.57	0.43
3	(0.050)	(0.21)	110	110	1:1	13.85	0.21	24.40	3.00	1.09	0.27
4	(0.047)	(0.20)	100	110	1:1	13.89	0.75	17.21	2.39	0.42	0.20
5	(0.050)	(0.10)	110	110	1:1	13.79	0.49	9.41	2.86	2.00	5.16
6	(0.054)	(0.22)	120	150	1:1	13.82	0.04	14.34	1.98	0.63	0.21
7	(0.054)	(0.15)	110	150	1:1	13.69	1.64	10.99	2.18	3.60	0.00
8	(0.050)	(0.19)	120	150	1:1	13.59	0.05	17.49	2.40	0.79	0.26

1. t-3,5DDNB=トランス-2,3-ビス[3,5-ジフルオロフェニル]ホスフィノメチルノルボルナン

2. 触媒=Rh(CO)₂アセチルアセトナト

試験 番号	直鎖/ 分枝鎖比	ヘプタール 選択性%	分枝鎖 生成物 選択性%	2-ヘキセンへキサン 選択性%		速度定数 (min ⁻¹ ·1/hM Rh)	R値	ヘキセン 変換率 (%)	質量割合 (%)
				2-ヘキセン 選択性%	ヘキサン 選択性%				
1	8.11	82.66	10.19	5.32	1.83	0.228	0.966	99.80	117.57
2	8.65	80.84	9.34	7.75	2.07	0.278	0.985	99.51	119.09
3	7.13	81.56	11.43	5.64	1.36	0.212	0.987	98.93	115.80
4	7.20	84.22	11.70	2.79	1.30	0.127	0.998	95.26	93.73
5	3.29	43.13	13.10	12.44	31.34	0.116	0.997	97.04	97.50
6	7.24	82.16	11.34	4.90	1.59	0.306	0.974	99.69	71.95
7	5.04	60.87	12.07	27.06	0.00	0.070	0.930	89.03	78.62
8	7.29	82.09	11.26	5.03	1.62	0.389	0.994	99.68	95.10

表II(続き)

表III

試験 番号	触媒 ² (mmoles)	配位子 (mmoles)	R _{ox} 温度 (°C)	R _{ox} 圧力 (psig)	初期 H ₂ /CO 比	初期 1-ヘキセン (g)	生成物 1-ヘキセン (重量%)		生成物 ヘプタナール (重量%)		生成物 2-Meヘキサール (重量%)		生成物 2-ヘキセン (重量%)		生成物 ヘキサン (重量%)
							生成物 1-ヘキセン (重量%)	生成物 ヘプタナール (重量%)	生成物 2-Meヘキサール (重量%)	生成物 2-ヘキセン (重量%)	生成物 2-ヘキセン (重量%)	生成物 2-ヘキセン (重量%)	生成物 2-ヘキセン (重量%)		
1 (0.105)	(0.42)	110	150	2.1	13.77	0.01	18.62	2.59	0.68	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	
2 (0.038)	(0.20)	110	105	2.1	13.81	0.14	19.05	2.47	0.97	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	
3 (0.050)	(0.20)	100	105	2.1	13.71	0.25	18.46	2.54	0.52	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	
4 (0.050)	(0.20)	120	105	2.1	13.64	0.03	17.65	2.26	1.51	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	
5 (0.050)	(0.20)	110	150	2.1	13.42	0.15	18.13	2.58	0.55	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	
6 (0.050)	(0.20)	120	150	1.1	14.00	0.05	18.82	2.91	0.63	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
7 (0.058)	(0.21)	130	150	1.1	13.22	0.02	16.60	2.59	0.93	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
Rh4(CO)12															
8 (0.040)	(0.15)	110	150	2.1	13.92	0.29	18.67	2.70	0.69	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
Rh4(CO)12															
9 (0.038)	(0.11)	110	150	2.1	13.96	1.12	14.57	2.59	0.55	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	

1. t-PCT³NB=トランス-2,3-ビス[ビス(4-トリフルオロアセニル)ホスフィノメチル]ノルボルナン
2. 触媒=Rh(CO)₂アセチルアセトナト

表III(続き)

試験番号	直鎖/分枝鎖比	ヘプタール選択性%	生成物選択性%	2-ヘキサン選択性%	ヘキサン選択性%	速度定数 (mins. ⁻¹ nmRH)	R値	ヘキサン変換率(%)	質量割合(%)
1	7.19	82.79	11.52	4.10	1.59	0.214	0.962	99.94	100.29
2	7.71	81.80	10.61	5.65	1.94	0.262	0.996	99.19	99.25
3	7.27	83.92	11.55	3.21	1.33	0.192	0.999	98.48	99.88
4	7.81	78.02	9.99	9.06	2.93	0.448	0.991	99.42	95.72
5	7.03	83.16	11.83	3.42	1.58	0.317	0.991	99.07	98.27
6	6.47	82.12	12.70	3.73	1.45	0.347	0.994	99.70	99.62
7	6.41	79.62	12.42	6.05	1.91	0.512	0.997	99.17	94.54
8	6.91	82.71	11.96	4.15	1.17	0.270	0.999	98.29	100.58
9	5.63	69.36	12.33	16.48	1.83	0.144	0.939	93.25	96.62

表IV

トルボルナノ配位子-t-2,5DFNBを適用した1-ヘキセノンヒドロホルミル化結果

試験番号	触媒 ² (molecs)	配位子 (nanoles)	R _{ox} 温度 (°C)	R _{ox} J/EJ (pig)	H ₂ CO 比	初期		生成物		生成物		生成物 (重量%)	生成物 (重量%)
						(g)	1-ヘキセン (重量%)	1-ヘキセンへブタナール (重量%)	2-Me-ヘキサール (重量%)	2-ヘキセン (重量%)	2-ヘキセン (重量%)		
1	(0.050) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.20)	110	150	2:1	13.86	8.62	2.64	0.76	6.21	0.00	0.00	
2	(0.11) Rh(CO)Rh(PPh ₃) ₃	(0.43)	110	150	1:1	13.64	1.93	15.86	2.62	0.82	0.19	0.20	
3	(0.11) Rh(CO)Rh(PPh ₃) ₃	(0.43)	110	150	1:1	13.91	3.27	15.89	2.58	0.82	0.20	0.20	
4	(0.11) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.41)	110	150	2:1	13.73	8.83	2.90	0.88	3.47	0.00	0.00	
5	(0.11) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.41)	110	150	2:1	13.75	3.34	12.86	2.21	1.91	0.24	0.24	
6	(0.11) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.41)	110	150	2:1	13.56	2.35	13.38	2.08	1.15	0.24	0.24	
7	(0.11) Rh ₄ (CO) ₁₂	(0.42)	110	150	2:1	13.70	1.25	20.10	2.79	0.95	0.31	0.31	
8	(0.11) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.41)	110	150	2:1	13.52	3.09	13.37	2.2	1.94	0.29	0.29	
9	(0.105) Rh(CO) ₂ AcAc	(0.42)	130	105	2:1	13.98	9.03	4.69	0.77	1.52	0.35	0.35	
10	(0.112) Rh(CO) ₁₂	(0.45)	130	150	2:1	14.04	4.84	12.48	1.89	1.60	0.39	0.39	
11	(0.112) Rh(CO) ₁₂	(0.45)	110	150	2:1	13.90	2.09	16.24	2.27	0.81	0.28	0.28	

1. t-2,5DFNB=トランス-2,3-ビス[2,5-フルオロフェニル]ホスフィノメチル]ノルボルナン
2. 触媒= Rh(CO)₂セチルアセトナト

表IV(続き)

試験 番号	直鎖/ 分枝比	ヘブタール 選択性%	生成物 選択性%	分枝鎖 選択性%	2-ヘキセノ 選択性%	ヘキサン 選択性%	速度定数 (mins. ⁻¹ /hM RH)	R値	ヘキセノ 変換率 (%)	質量割合 (%)
1	3.47	22.32	6.43	71.25	0.00	—	—	—	50.27	95.56
2	6.05	79.92	13.20	5.61	1.27	0.011	0.968	88.34	92.71	
3	6.16	80.06	13.00	5.61	1.34	0.009	0.988	81.73	98.29	
4	3.30	34.16	10.37	55.47	0.00	—	—	41.47	83.94	
5	5.82	71.52	12.29	14.42	1.77	—	—	79.87	92.17	
6	6.43	77.17	12.00	9.00	1.83	0.011	0.983	84.46	85.22	
7	7.20	81.74	11.35	5.24	1.67	0.020	0.985	93.55	108.81	
8	6.08	71.93	11.84	14.16	2.07	0.015	0.973	81.59	94.86	
9	6.09	58.72	9.64	25.83	5.81	—	—	39.46	83.06	
10	6.60	73.16	11.08	12.73	3.03	0.009	0.985	72.20	101.68	
11	7.15	81.28	11.36	5.50	1.86	0.015	0.942	87.57	101.38	

表V
芳香族配位子'を使用した1-ヘキセンヒドロホルミル化結果

試験 番号	触媒 (mmoles)	配位子 (mmoles)	温度 (°C)	R _{tr} 圧力 (psig)	H ₂ /CO 比	初期 1-ヘキセン (g)		生成物 1-ヘキセン (重量%)		生成物 ヘプタナール (重量%)		生成物 2-ヘキセン (重量%)		生成物 ヘキサン (重量%)	
						生成物	生成物	生成物	生成物	生成物	生成物	生成物	生成物	生成物	生成物
1	(0.10)	(0.32)	110	150	2:1	13.35	3.31	15.07	0.39	1.53	0.37				
2	(0.10)	(0.16)	110	150	2:1	13.24	0.08	18.31	0.91	3.36	0.55				

表VI(焼き)

試験 番号	直鎖/ 分枝鎖比	ヘプタナール 選択性%	ヘキサン 選択性%	2-ヘキセン 選択性%	ヘキサン 選択性%	速度定数 (min ⁻¹ /nM Rb)		R値	ヘキサン 変換率 (%)	ヘキサン 質量割合 (%)
						速度定数 (min ⁻¹ /nM Rb)	R値			
1	38.64	83.60	2.16	11.52	2.72	0.010	0.995	79.96	99.56	104.18
2	20.12	74.71	1.71	18.61	2.97	0.016	0.994			114.44

1. 1,2-ビス[(3,5ジフルオロフェニル)ホスフィノ]ジフルオロベンゼン

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年12月17日

【補正内容】

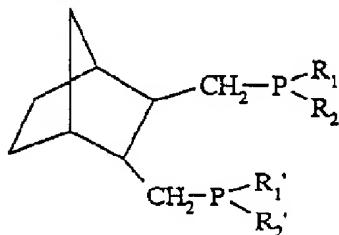
13. トランスー2, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。
14. トランスー2, 3-ビス [ビス (3-フルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。
15. トランスー2, 3-ビス [ビス (2, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。
16. トランスー2, 3-ビス [ビス (4-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンを含む請求項1に記載の配位子。
17. -20°C未満の反応温度で不活性溶媒中で式 $R_1 R_2 P M$ のアルカリ金属リン化物をそれ自体又は式 $R_1' R_2' P M$ の第2のアルカリ金属リン化物 (式中、Mはアルカリ金属であり、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている) と反応させることにより形成される化合物。
18. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項17に記載の化合物。
19. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニルである請求項18に記載の化合物。
20. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項19に記載の化合物。
21. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項20に記載の化合物。
22. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項21に記載の化合物。
23. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項22に記載の化合物。

る請求項22に記載の化合物。

24. 1, 2-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンを含む請求項 17 に記載の化合物。

25. 1, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノ] -5-フルオロベンゼンを含む請求項 17 に記載の化合物。

26. 炭素原子数 2 ~ 25 のエチレン性不飽和化合物を液相反応ゾーンで水素及び一酸化炭素でヒドロホルミル化して前記エチレン性不飽和化合物のアルデヒド誘導体を製造する方法であって、式：



(式中、R₁、R₂、R₁' 及びR₂' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は少なくとも1個の電気陰性部分で置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス 2, 3 位に存在する)の二座配位子と配位結合したロジウムの存在下で前記化合物をヒドロホルミル化することを特徴とする前記方法。

27. R₁及びR₂の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、R₁' 及びR₂' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項 26 に記載の方法。

28. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項 27 に記載の方法。

29. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項 26 に記載の方法。

30. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の少なくとも1個がフェニルである請求項 29 に記載の方法。

31. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々がフェニルである請求項 30 に記載の方法。

法。

3 2. 前記フェニル基の各々が少なくとも 1 個の電気陰性部分で置換されている請求項 3 0 に記載の方法。

3 3. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項 2 6 に記載の方法。

3 4. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項 3 3 に記載の方法。

3 5. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項 3 4 に記載の方法。

3 6. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項 3 5 に記載の方法。

3 7. 前記炭化水素がエチレンである請求項 2 6 に記載の方法。

3 8. 前記炭化水素がプロピレンである請求項 2 6 に記載の方法。

3 9. 前記炭化水素が 1-ヘキセンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 0. 前記炭化水素が 1-オクテンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 1. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々が同一の電気陰性部分で置換されており、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々が同一である請求項 2 6 に記載の方法。

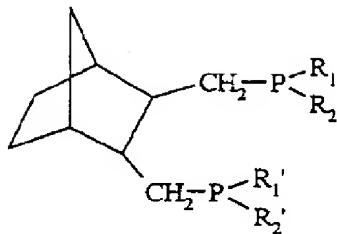
4 2. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (3, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 3. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (3-フルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 4. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (2, 5-ジフルオロフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 5. 前記配位子がトランス-2, 3-ビス [ビス (4-トリフルオロメチルフェニル) ホスフィノメチル] ノルボルナンである請求項 2 6 に記載の方法。

4 6. 式 :



(式中、 R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス2, 3位に存在する) のビスホスフィノメチルノルボルナン配位子の形成方法であって、更に不活性溶媒を含む反応混合物中で-20°C未満の反応温度で配位子を形成するために十分な時間、式 R_1R_2PM のアルカリ金属リン化物及び式 $R'_1R'_2PM$ のアルカリ金属リン化物（式中、Mはアルカリ金属を表す）をトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジスルホン酸エステルと反応させることを特徴とする前記方法。

47. 前記ジスルホン酸エステルがトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジメシレート又はジトシレートを含む請求項46に記載の方法。

48. 前記ジスルホン酸エステルがトランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジメシレートである請求項47に記載の方法。

49. 前記反応混合物を前記反応温度に4~15時間維持する請求項46に記載の方法。

50. 前記反応温度が-70°C以下である請求項46に記載の方法。

51. 前記アルカリ金属がカリウムである請求項46に記載の方法。

52. 前記アルカリ金属リン化物が不活性溶媒中で式 R_1R_2PH 及び $R'_1R'_2PH$ の二置換ホスフィンをKHと反応させることによりin-situ形成される請求項51に記載の方法。

53. 前記トランス-2, 3-ノルボルナンジメタノールのジスルホン酸エステルが、前記アルカリ金属リン化物の相互作用により実質的量の反応生成物が形成されないようにするために十分な時点で前記アルカリ金属リン化物を含む前記反

応混合物に添加される請求項46に記載の方法。

5 4. R_1 及び R_2 の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、 R_1' 及び R_2' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項4 6に記載の方法。

5 5. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項5 4に記載の方法。

5 6. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項4 6に記載の方法。

5 7. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々がフェニルである請求項4 6に記載の方法。

5 8. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項5 7に記載の方法。

5 9. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項5 8に記載の方法。

6 0. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項5 9に記載の方法。

6 1. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項6 0に記載の方法。

6 2. R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が同一の電気陰性部分で置換されており、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2' の各々が同一である請求項4 6に記載の方法。

6 3. R_1 が3、5-ジフルオロフェニルである請求項6 2に記載の方法。

6 4. R_1 が3-フルオロフェニルである請求項6 2に記載の方法。

6 5. R_1 が2、5-ジフルオロフェニルである請求項6 2に記載の方法。

6 6. R_1 が4-トリフルオロメチルフェニルである請求項6 2に記載の方法。

6 7. 炭素原子数2～25のエチレン性不飽和化合物を液相反応ゾーンで水素及び一酸化炭素でヒドロホルミル化して前記エチレン性不飽和化合物のアルデヒド誘導体を製造する方法であって、-20℃未満の反応温度で不活性溶媒中で式 R_1R_2PM のアルカリ金属リン化物をそれ自体又は式 $R_1'R_2'PM$ の第2のアルカリ金属リン化物（式中、Mはアルカリ金属であり、 R_1 、 R_2 、 R_1' 及び R_2'

は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個は少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている)と反応させることにより形成されるホスフィノ化合物と配位結合したロジウムの存在下で前記化合物をヒドロホルミル化することを特徴とする前記方法。

68. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル基から構成される群から選択される1員である請求項67に記載の方法。

69. R_1 、 R_2 、 R'_1 及び R'_2 の各々がフェニルである請求項68に記載の方法。

70. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項69に記載の方法。

71. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項70に記載の方法。

72. 前記電気陰性部分がハロ及びハロアルキルから構成される群から選択される請求項71に記載の方法。

73. 前記ハロ基がフッ素であり、前記ハロアルキル基がフルオロアルキルである請求項72に記載の方法。

74. 前記ホスフィノ化合物が1, 2-ビス〔ビス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホスフィノ〕-5-フルオロベンゼンを含む請求項67に記載の方法。

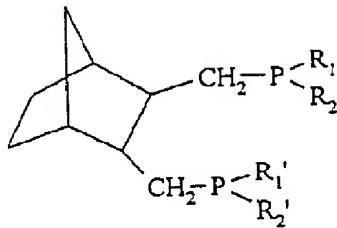
75. 前記ホスフィノ化合物が1, 3-ビス〔ビス(3, 5-ジフルオロフェニル)ホスフィノ〕-5-フルオロベンゼンを含む請求項67に記載の方法。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年6月13日

【補正内容】

1. 式:



(式中、R₁、R₂、R₁' 及びR₂' は脂環式、脂肪族及び芳香族基から選択される有機基であり、その少なくとも1個はm-フルオロ、ジ-m-フルオロ、p-フルオロ、p-トリフルオロメチル、m-トリフルオロメチル、ジ-m-トリフルオロメチル、p-クロロ、m-クロロ、p-ブロモ、m-ブロモ、p-ニトロ（但し注意して製造及び保存する場合に限る）、p-シアノ、m-メトキシ、エトキシカルボニル、アセトキシ、アセチル、アセチルチオ、メチルスルホニル、メチルスルファニル、スルファモイル及びカルボキシのうちの少なくとも1種で置換されており、メチレン基はノルボルナン部分のトランス2、3位に存在する）の二座配位子。

2. 少なくとも1個の有機基が正のハメットシグマ値をもつことを特徴とする少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項1に記載の配位子。
3. R₁及びR₂の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されており、R₁' 及びR₂' の少なくとも一方が電気陰性部分で置換されている請求項1に記載の配位子。
4. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々が電気陰性部分で置換されている請求項3に記載の配位子。
5. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々がフェニル、アルキル及びシクロアルキル

基から構成される群から選択される1員である請求項1に記載の配位子。

6. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の少なくとも1個がフェニルである請求項5に記載の配位子。
7. R₁、R₂、R₁' 及びR₂' の各々がフェニルである請求項6に記載の配位子
8. 前記フェニル基の各々が少なくとも1個の電気陰性部分で置換されている請求項6に記載の配位子。

9. 前記電気陰性部分がハロ、シアノ、ニトロ、ハロアルキル及びアルコキシから構成される群から選択される基である請求項2に記載の配位子。

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 96/07168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F9/50 C07C45/50 B01J31/24 C07F9/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 216 331 (WILLIAM A. HENDERSON, JR.) 5 August 1980 see the whole document ---	1-16, 29-69
A	EP,A,0 530 015 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 3 March 1993 see the whole document ---	1-16, 29-69
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 3, 16 January 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 031535. 00KAGO J ET AL: "Preparation of 1,4-butanedial monoacetal" XP002012562 see abstract & JP,A,06 234 759 (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO.) 23 August 1994 ---	70-78

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on novelty claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 1996

Date of mailing of the international search report

18.09.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (-31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 96/07168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);94; VOL.116 (22); PP.9869-82, DUPONT CENTRAL RESEARCH AND DEVELOPMENT;E328 EXPERIMENTAL STATION; WILMINGTON; 19880-0328; DE; USA (US), XP002012561 CASALNUOVO A L ET AL: "Ligand Electronic Effects in Asymmetric Catalysis: Enhanced Enantioselectivity in the Asymmetric Hydrocyanation of Vinylarenes" see page 9878, column 1, lines 14-21 and 62-63 ----	17-19
P,X	WO,A,95 18787 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 13 July 1995 see page 22, line 23-25 -----	17-19

Form PCT/ISA/318 (continuation of record sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 96/07168

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US-A-4216331	05-08-80	NONE			
EP-A-530015	03-03-93	JP-A- 5194569 US-A- 5268492	03-08-93 07-12-93		
WO-A-9518787	13-07-95	US-A- 5481006 CA-A- 2178720 US-A- 5510507	02-01-96 13-07-95 23-04-96		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72) 発明者 チャバ, ゲイブリエル・アール
アメリカ合衆国テキサス州78410, コーパス・クリスティ, セイジ・ブッシュ 2838
(72) 発明者 ブライア, ケント・イー
アメリカ合衆国テキサス州77096, ヒューストン, チエルテンハム・ドライブ 5742